

## Лекция 16.

## Фотохимические реакции.

Р. стр. 374-392

## Особенности фотохимических процессов.

## Принцип Франка – Кондона.

Рассмотрим двухатомную молекулу  $A_2$ .

Для основного электронного состояния устойчивой молекулы кривая потенциальной энергии (потенциальная поверхность) выглядит так:

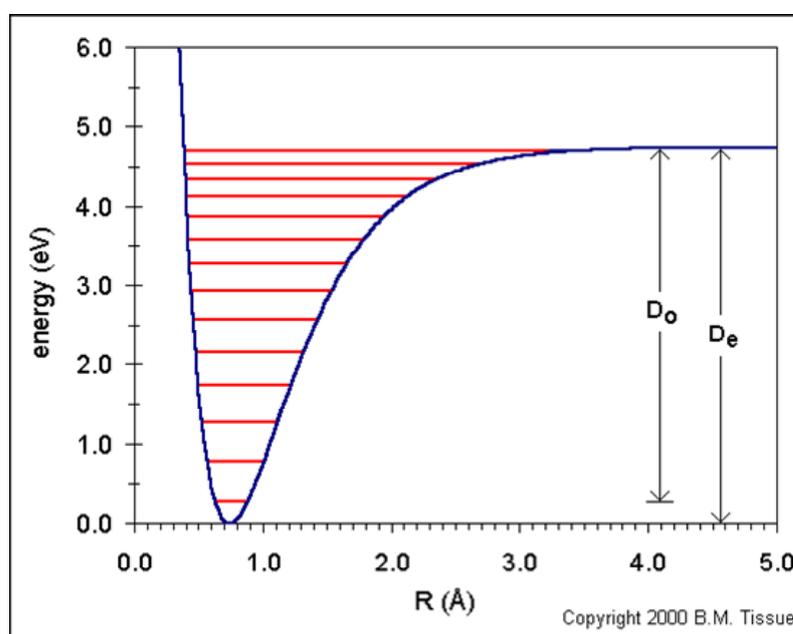


Рис. 1. Кривая (поверхность) потенциальной энергии молекулы  $A_2$  для основного электронного уровня. Красные отрезки – уровни колебательной энергии. Разность между  $D_e$  и  $D_0$  - это энергия нулевого колебательного уровня молекулы. Наиболее вероятное межатомное расстояние – середина нулевого колебательного уровня.

Выше по энергии находятся возбужденные электронные состояния молекулы  $A_2$  (см. рисунки 2 а,б,в,г). Обычно разница между энергиями электронных состояний - несколько сот кДж/моль, что превышает энергию диссоциации молекулы в основном состоянии.

Для проведения фотохимических реакций используется свет с длинами волн от 100 до 1000 нм (ультрафиолет и видимый свет).

Молекула в электронно - возбужденном состоянии имеет иную геометрию, по сравнению с основным электронным состоянием. Для двухатомной молекулы это означает - другое межатомное расстояние, другое положение минимума кривой или даже отсутствие такого минимума. Молекула, находящаяся на основном электронном уровне захватывает фотон, т.е. адсорбирует энергию  $h\nu$ , и *вертикально*, сохраняя межъядерное расстояние переходит в электронно - возбужденное состояние, попадает на верхнюю кривую. При средних температурах большая часть молекул  $A_2$  находится на нулевом колебательном уровне основного электронного состояния и отсюда начинает свое «движение вверх» (см. рисунки 2). Энергия поглощенного фотона должна быть равна разнице энергий уровней, между которыми происходит переход. Переход происходит вертикально, поскольку характерное время процесса -  $10^{-16}$ сек, а характерное время движения ядер  $10^{-12}$ сек, и они не успевают изменить своё положение. Утверждение о вертикальности перехода называется *принципом Франка-Кондона*.

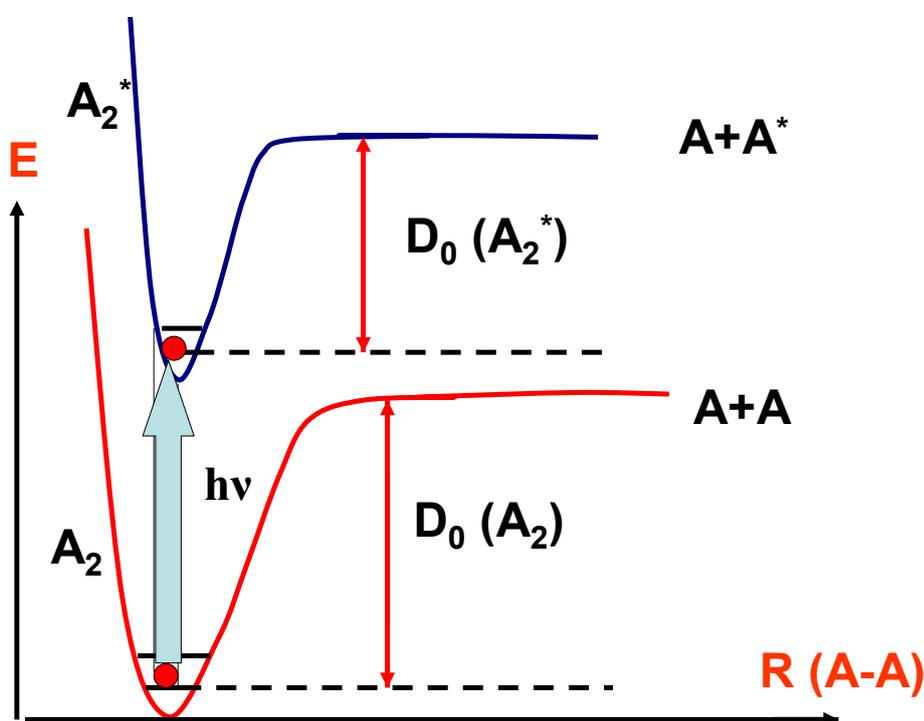


Рис. 2(а). Переход молекулы  $A_2$  из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света  $h\nu$ . Переход происходит *вертикально*, т.е. без изменения межатомного расстояния. Кривая потенциальной энергии  $A_2^*$  расположена над кривой  $A_2$ . Диссоциация  $A_2^*$  под действием света не наблюдается.

Судьба возбужденной частицы зависит от расположения и формы верхней потенциальной кривой (см. рисунки 2 (а), (б), (в)). В случае (а) захват фотона не приводит к диссоциации молекулы  $A_2$ . Можно наблюдать спектр поглощения (*УФ - видимый спектр*)  $A_2$ . Возможны чисто электронные переходы (например, самый вероятный: с

нулевого колебательного уровня основного электронного состояния на нулевой колебательный уровень электронно-возбужденного состояния). Переход с нулевого колебательного уровня нижней кривой на, допустим, первый колебательный уровень верхней кривой называется электронно-колебательным или вибронным (vibro-electron).

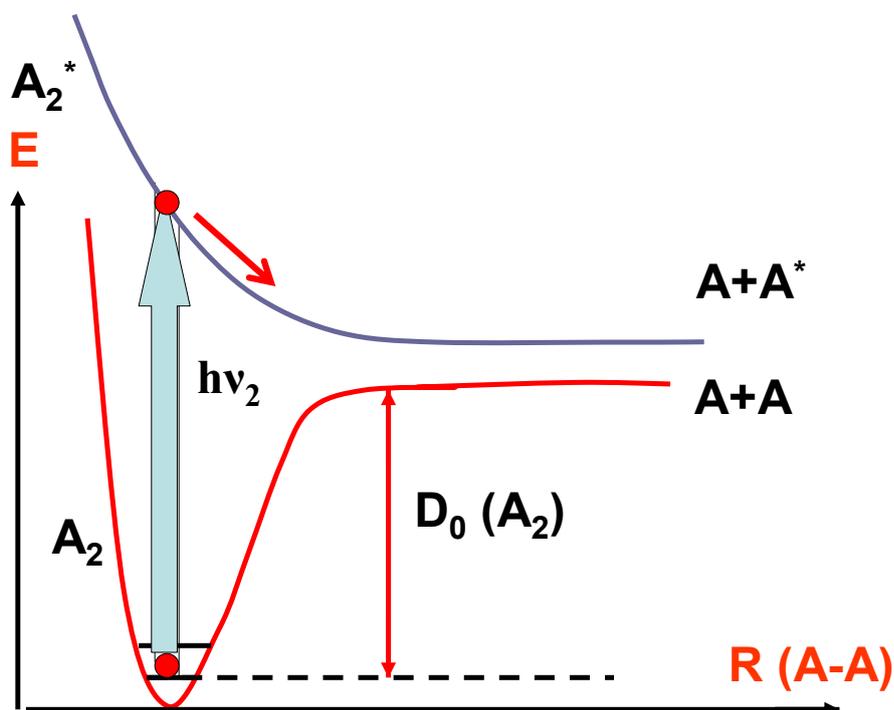


Рис. 2(б). Переход молекулы  $A_2$  из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света  $h\nu$ . Кривая потенциальной энергии  $A_2^*$  не имеет минимума. Наблюдается диссоциация  $A_2$  под действием света.

В случае (б) молекула  $A_2^*$  в электронно-возбужденном состоянии неустойчива и распадется на атомы уже при первом колебании. В результате распада могут образовываться электронно-возбужденные или невозбужденные атомы  $A$  и  $A^*$ .

В случае (с) кривая потенциальной энергии возбужденного состояния «сдвинута вправо».

В результате молекула  $A_2$  с нулевого колебательного уровня основного состояния при вертикальном переходе попадает на участок кривой возбужденного состояния с энергиями превышающими энергию диссоциации  $D_0^*$ . При колебании в  $A_2^*$  произойдет диссоциация.

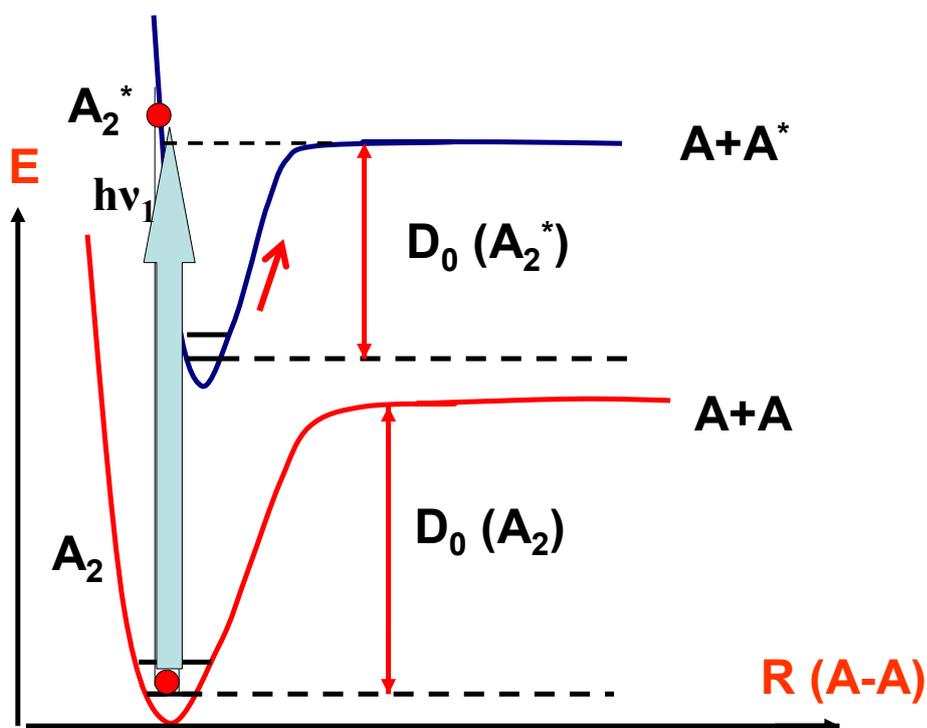


Рис. 2(в). Переход молекулы  $A_2$  из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света  $h\nu$ . Кривая потенциальной энергии  $A_2^*$  смещена вправо относительно кривой  $A_2$ . Наблюдается диссоциация  $A_2$  под действием света.

На рисунке 2 (г) вертикальный переход разобран чуть более подробно. Расположение потенциальных кривых похоже на случай 2(а).

## Вероятность перехода

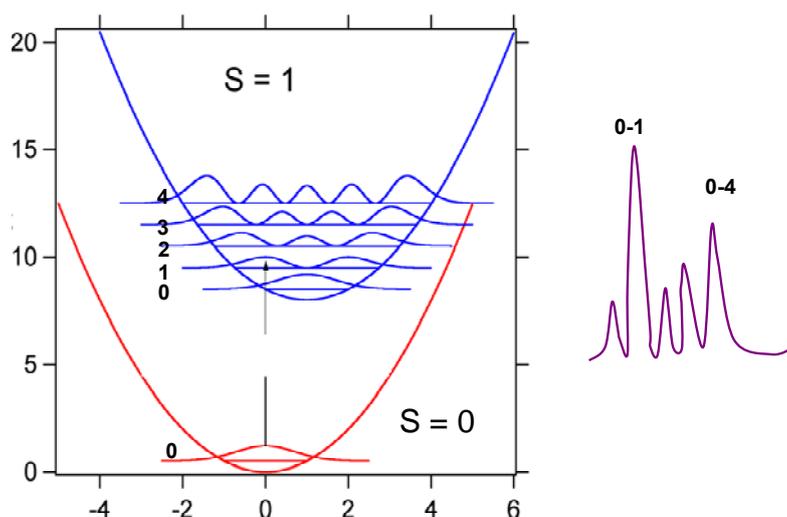


Рис. 2(г). Вероятность любого вертикального перехода определяется произведением вероятностей для частицы иметь данное межатомное расстояние на исходном и конечном уровнях. Волнистые линии на уровнях – это вероятности иметь данное межатомное расстояние. Справа – интенсивности переходов с основного  $S=0$  на первый  $S=1$  электронный уровень при заданном расположении потенциальных кривых (качественная картинка). Видно, что наиболее вероятным является переход 0-1. Такой переход начинается в максимуме «красной линии» и заканчивается в максимуме «синей». Вероятен и переход 0-4. Переход 0-0 маловероятен. Для разных переходов нужны разные кванты света, но предполагается, что все они есть в нашем световом пучке!

*Двухквантовые процессы.*

Такие переходы должны происходить по схеме:



Второй квант не равен первому, потому, что разница между энергиями электронных уровней - разная! Вероятность двухквантовых процессов гораздо ниже вероятности захвата одного кванта. Только с появлением лазеров многофотонные переходы стали осуществляться в лабораторных экспериментах.

*Процессы с участием электронно-возбужденной молекулы.*

Время жизни молекул в электронно-возбужденном состоянии мало (речь идет о неравновесных концентрациях!)

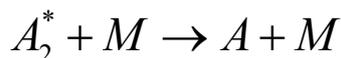
Возбужденная молекула  $A_2^*$  может:

а) Вернуться в основное электронное состояние за счет *флуоресценции*. Тогда энергия возбуждения излучается в виде кванта



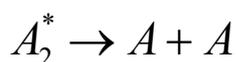
Флуоресценция - это чисто электронный переход. Характерное время процесса:  $10^{-8}$  сек.

б) Вернуться в основное электронное состояние за счет столкновения с невозбужденной частицей (тушение!). Тогда энергии возбуждения переходит в кинетическую энергию столкнувшихся частиц:



Характерное время процесса *деактивации при столкновении* зависит от концентрации частиц  $M$ , и может быть порядка  $10^{-8}$  сек.

в) Испытать химическое превращение. В нашем случае речь идет о распаде, допустим,



или



Если молекула двухатомна, то характерное время процесса до  $10^{-13}$  сек. Химическая реакция, однако, может идти и гораздо медленнее, особенно, если реагирующая молекула будет многоатомной. Характерное время процесса вполне может быть порядка  $10^{-8}$  сек.

Флуоресценция, дезактивация при столкновении, химическая реакция могут быть конкурирующими процессами.

Возможна дезактивация  $A_2^*$  через триплетное возбужденное состояние (интеркомбинационный переход + фосфоресценция), однако, характерное время такого процесса на несколько порядков выше.

На диаграмме Яблонского (рис.3) показаны характерные процессы, происходящие при возбуждении/деактивации молекул. *Внутренняя конверсия* – переход на более низкий колебательный уровень без изменения электронного состояния. Высвободившаяся энергия выделяется в виде тепла или распределяется по внутренним степеням свободы молекулы.

### Диаграмма Яблонского

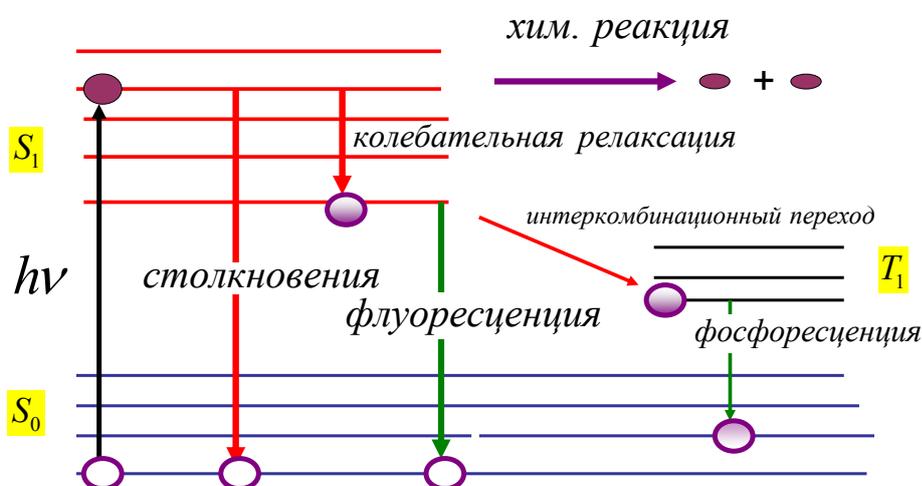


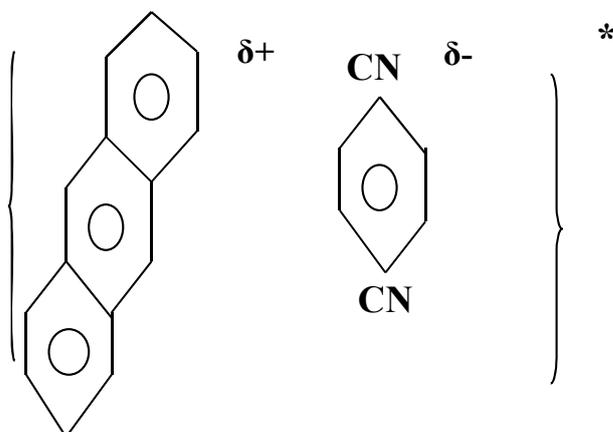
Рис. 3. Диаграмма Яблонского. Зелеными стрелками обозначены переходы, при которых система испускает квант света. Красными стрелками помечены безизлучательные процессы. При колебательной релаксации энергия удаляется в виде тепла или перераспределяется по другим колебательным модам. При столкновениях – превращается в поступательную энергию. Интеркомбинационный переход и фосфоресценция – маловероятные процессы. Они не будут учитываться в схеме Штерна-Фолмера.

Экцимеры и эксиплексы.

При взаимодействии электронно-возбужденной молекулы АВ с невозбужденной молекулой С может образоваться комплекс:

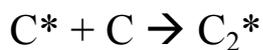


например,

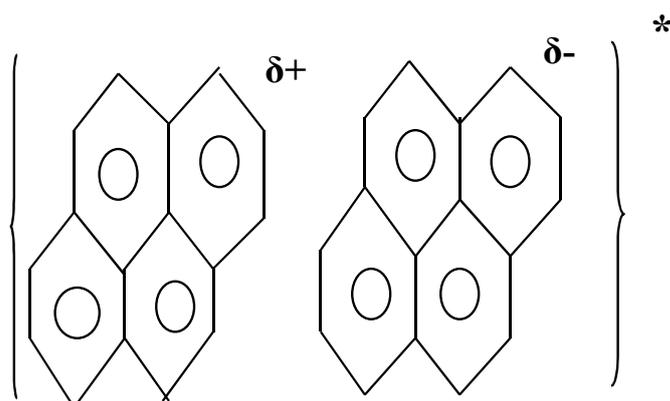


Если подобный комплекс существует только в электронно – возбужденном состоянии, он называется *эксиплексом*. Эксиплекс образуют обычно донор и акцептор электронов.

Если  $AB = C$ ,



то такой эксиплекс называется *эксимером*. Эксимер образует, например, две молекулы пирена:



Эксимерами являются димеры благородных газов, эксиплексами – галогениды

$XeCl^*$ ,  $ArCl^*$  и т.п.

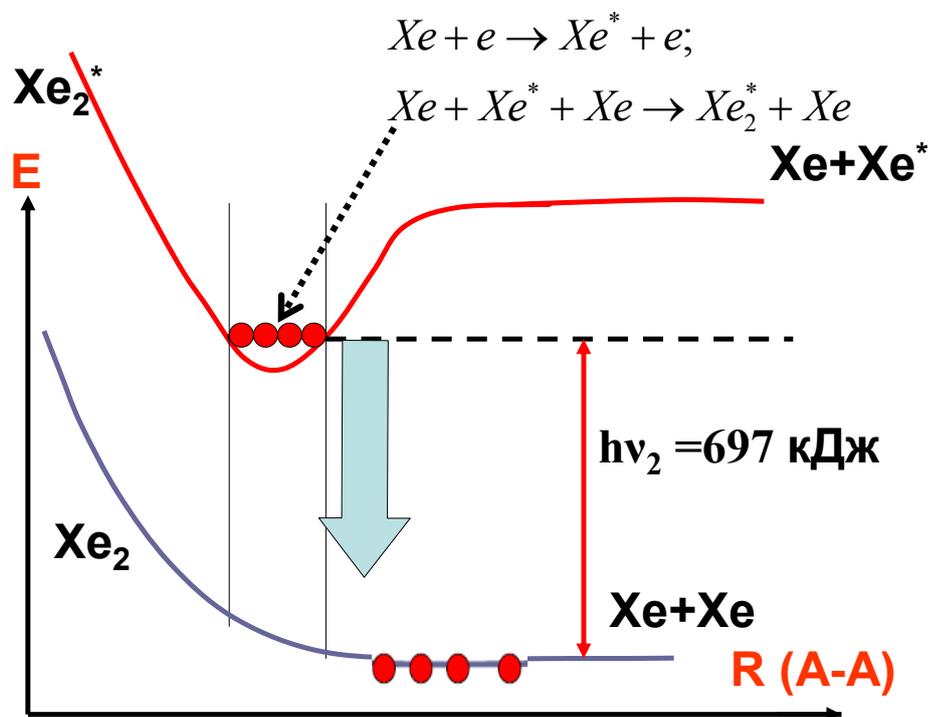


Рис. 4. Эксимер  $Xe_2^*$ . В основном электронном состоянии на потенциальной кривой  $Xe_2$  нет минимума. На рисунке приведен механизм образования  $Xe_2^*$ . Переход  $Xe_2^* \rightarrow Xe + Xe + hv_2$  составляет основу работы эксимерного лазера.

*Сенсибилизация.*

При электронном возбуждении возможен процесс, называемый *сенсибилизацией*. Электронно-возбужденная молекула сталкивается с невозбужденной, передает ей энергию и переводит ее в возбужденное состояние, а сама при этом возвращается в основное электронное состояние. Известен процесс в парах ртути и таллия:



Экспериментально наблюдается флуоресценция таллия:



В отсутствие ртути при облучении системы светом с длиной волны 254 нм линий флуоресценции таллия нет.

Другие примеры сенсибилизации (  $C_{60}$  – синглетный кислород, фотосинтез).

Формальная кинетика фотохимического процесса.

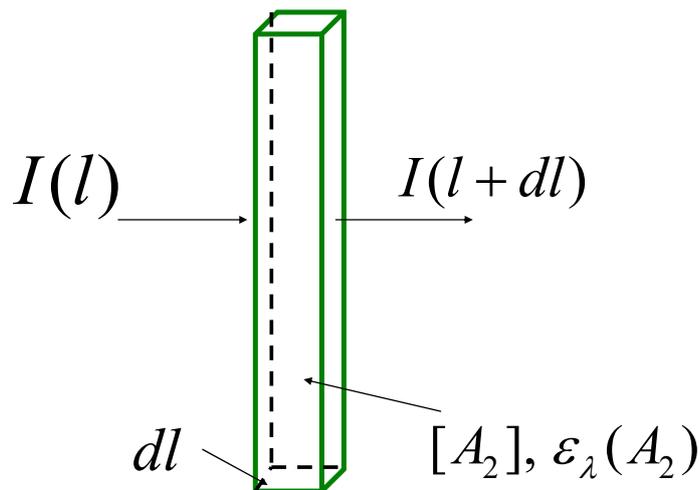
Р. стр. 387-392

Е. стр. 252-262

Э.-К. стр. 315-319.

*Скорость образования возбужденных частиц.*

Вещество  $A_2$  (жидкое или газообразное) находится в сосуде объемом  $V$ , площадь стенки  $S$ , длина сосуда  $L$ . Через единицу площади слева входит поток света  $I_0$  (фотоны/площадь/сек). На участке  $dl$  ослабление потока света за счет захвата фотонов



$$dI = -I \epsilon_\lambda(A_2) \times [A_2] dl, \quad \epsilon_\lambda(A_2), \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \right) \quad (1)$$

здесь  $\epsilon_\lambda$  - коэффициент поглощения, характеризующий вещество  $A_2$ . Он зависит от длины волны падающего света. Выражение (1) называется *законом Бугге-Ламберта-Бэрра*. Интегрирование (1) дает

$$\ln \frac{I(l)}{I_0} = -\epsilon_\lambda(A_2) \times [A_2] \times l$$

$$I(l) = I_0 e^{-\epsilon_\lambda l [A_2]} \quad (2)$$

Ослабление потока, вызванное захватом фотонов при прохождении слоя толщиной  $L$

$$I_0 - I(L) = I_0 \left( 1 - e^{-\epsilon_\lambda L [A_2]} \right)$$

Полное количество молекул (молей), захвативших фотон в секунду в единице объема

$$I_0^* = \frac{S \times I_0 \left( 1 - e^{-\epsilon_\lambda L [A_2]} \right)}{V} \quad I_0^*, \{ \text{моль/см}^3/\text{сек} \} \quad (3)$$

Если  $\epsilon_\lambda(A_2) \times [A_2] \times L \ll 1$ , то

$$I_0^* = \frac{S \times I_0 (1 - 1 + \varepsilon_\lambda(A_2)[A_2]L)}{V} = \frac{S \times I_0 \times (\varepsilon_\lambda(A_2)[A_2]L)}{V} \quad (4)$$

Выражение (4) определяет скорость поглощения света. Это реакция первого порядка по  $A_2$ .

При высокой концентрации  $A_2$  получаем нулевой порядок по  $A_2$ :

$$\varepsilon_\lambda L[A_2] \gg 1, \quad e^{-\varepsilon_\lambda L[A_2]} \ll 1$$

$$I_0^* = \frac{S \times I_0}{V} \quad (5)$$

Запишем кинетические уравнения для возможных процессов, с участием  $A_2^*$  (см. рисунок 3):

а) для флуоресценции

$$d[A_2^*]/dt = -k_\phi [A_2^*] \quad (6)$$

б) для тушения за счет столкновений

$$d[A_2^*]/dt = -k_T [A_2^*][M] \quad (7)$$

в) для мономолекулярной химической реакции

$$d[A_2^*]/dt = -k_{хим} [A_2^*] \quad (8)$$

Здесь  $k_\phi, k_m, k_{хим}$  - формальные константы скорости соответствующих процессов первого или второго порядков.

Применим метод Боденштейна, получим стационарную концентрацию возбужденных молекул для случая, когда концентрация  $[A_2]$  - высокая:

$$[A_2^*] = \frac{\frac{S \times I_0}{V}}{k_\phi + k_T [M] + k_{хим}} = \frac{I_0^*}{k_\phi + k_T [M] + k_{хим}} \quad (9)$$

Скорость образования частиц  $A$  за счет фотохимической реакции равна

$$r = k_{\text{хим}} [A_2^*] = \frac{k_{\text{хим}} \times I_0^*}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{\text{хим}}} = k_{\text{эфф}} \quad (10)$$

Скорость реакции, т.е. количество вещества, испытавшего химическое превращение в единицу времени в единице объема, пропорционально количеству поглощенного света,  $I_0^*$ . Это утверждение называется *законом Вант-Гоффа*.

Каждая молекула, захватившая нужный квант, переходит в возбужденное электронное состояние. Это - *закон Эйнштейна*. *Квантовым выходом  $\Psi$*  называется отношение количества распавшихся молекул  $A_2$  (т.е. молекул, претерпевших химическую реакцию) к общему числу молекул, захвативших квант:

$$\Psi_{\text{хим}} = \frac{r}{I_0^*} = \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{\text{хим}}} < 1 \quad (11)$$

Это первичный квантовый выход химической реакции и он, очевидно, меньше или равен единице. Он может быть очень близок к единице, если скорость химической реакции значительно выше скорости флуоресценции, тушения и т.п. **Если продукт первичной фотохимической диссоциации,  $A$ , вступает в разветвленную цепную реакцию, квантовый выход по этому продукту формально может быть больше единицы.**

*Тушение флуоресценции* - это отношение количества поглощенного света к скорости флуоресценции, т.е. величина, обратная квантовому выходу флуоресценции,  $\Psi_{\text{фл}}$ ,

$$\frac{I_0^*}{k_{\phi} \times I_0^*} = 1 + \frac{k_T [M]}{k_{\phi}} + \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\phi}} > 1 \quad (13)$$

$$k_{\phi} + k_T [M] + k_{\text{хим}}$$

Одновременное рассмотрение нескольких конкурирующих процессов и расчет первичного квантового выхода химической реакции называется схемой *Штерна-Фолмера*. Мы рассмотрели три конкурирующих процесса. Их может быть и больше.

Пусть частицы  $A$  вступают в новую химическую реакцию с образованием продукта  $C$ . *Вторичный квантовый выход* – это отношение скорости образования продукта  $C$  к величине  $I_0^*$ .